

METAL-AIR SECONDARY CELL

4、W1348-01

Patent number: JP2257577
Publication date: 1990-10-18
Inventor: YAMAZOE NOBORU; MIURA NORIO; SHIMIZU YOICHI; KUMADA MAKOTO;
ICHIHASHI TOYOKI
Applicant: MITSUI SHIPBUILDING ENG
Classification:
- international: H01M12/08
- european: H01M4/90C
Application number: JP19890079846 19890330
Priority number(s): JP19890079846 19890330

[View INPADOC patent family](#)

Abstract of JP2257577

PURPOSE:To perform high-output discharge and high-speed filling by providing a gas diffusion electrode using a perovskite type oxide catalyst having a specific composition as an oxide catalyst. **CONSTITUTION:**A gas diffusion electrode 10 using a perovskite type oxide catalyst to be expressed by $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (provided that $0.05 \leq x \leq 0.9$) is used as an oxide catalyst of a reaction layer 13. The content of an oxide catalyst shall be 10 to 60wt.%. The content of polytetrafluoroethylene in the reaction layer 13 and the gas diffusion layer 12 shall be 10 to 40wt.%.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-257577

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月18日

H 01 M 12/08

K

6728-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 金属-空気2次電池

⑯ 特 願 平1-79846

⑰ 出 願 平1(1989)3月30日

⑱ 発 明 者	山 添	昇	福岡県春日市松ヶ丘4-32
⑱ 発 明 者	三 浦	則 雄	福岡県福岡市中央区平尾3-17-5
⑱ 発 明 者	清 水	陽 一	福岡県福岡市東区千早6-1-1443
⑱ 発 明 者	熊 田	誠	岡山県玉野市日比1-5-30
⑱ 発 明 者	市 橋	豊 紀	岡山県児島郡灘崎町西紅陽台1-58-123
⑲ 出 願 人	三井造船株式会社		東京都中央区築地5丁目6番4号
⑳ 代 理 人	弁理士 重 野 剛		

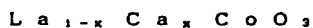
明 細 書

1. 発明の名称

金属-空気2次電池

2. 特許請求の範囲

(1) 空気電極として、炭素及びポリテトラフルオロエチレンを含むガス拡散層と、炭素、ポリテトラフルオロエチレン及び酸化物触媒を含む反応層とを備えるガス拡散電極であって、酸化物触媒として下記組成を有するペロブスカイト型酸化物触媒を用いたガス拡散電極を備えてなることを特徴とする金属-空気2次電池。

(ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.9$)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は金属-空気2次電池に係り、特に高出力放電及び高速充電が可能な金属-空気2次電池に関する。

〔従来技術及び先行技術〕

アルカリ水溶液中での酸素の電気化学的還元反

応は、燃料電池や金属-空気電池において極めて重要である。

本発明者らは、特に金属-空気電池用のガス拡散型酸素電極、とりわけ酸素還元陰極としてカーボンを中心としたテフロン(ポリテトラフルオロエチレン)結着型ガス拡散型酸素電極、即ちガス拡散型カーボン電極について、種々検討を重ねてきた。

第2図は一般的なガス拡散型カーボン電極を示す断面図である。

図示の如く、ガス拡散電極(ガス拡散型カーボン電極)10は、ガス拡散層12と反応層13との2層とされており、ガス拡散層12は炭素及びテフロンよりなり、反応層13は炭素、テフロン及び酸化物触媒よりなる。このようなガス拡散電極10にはNiメッシュ14等の導電線がホットプレス等により埋設される。使用に際して、ガス拡散層12は空気、酸素等のガス側に、反応層13はKOH等のアルカリ水溶液側に設置される。

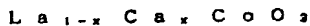
本発明者らは、先にこのようなガス拡散型カー

ボン電極に用いられる酸化物触媒として、下記組成に代表されるランタン系ペロブスカイト型酸化物触媒が有効であることを見出した(「日本化学会誌」1986年No. 6第751~755頁)。



(M = Mn, Co)

そして、電流密度の向上、電極活性の向上、電位の安定化などの電極性能、作動性能等のより一層の改善を目的として、炭素及びポリテトラフルオロエチレンを含むガス拡散層と、炭素、ポリテトラフルオロエチレン及び酸化物触媒を含む反応層とを備えるガス拡散型酸素電極において、酸化物触媒として下記(I)又は(II)の組成を有するペロブスカイト型酸化物触媒を用いたガス拡散型酸素電極を提案し、本出願人より特許出願した(特願昭63-155662号。以下「先願」という。)



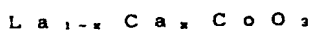
(ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.9$)

極)として共用することが可能な金属-空気2次電池の開発が望まれている。しかして、このような高性能金属-空気2次電池の実現には、酸素(空気)の電気化学的還元反応における性能が高だけでなく、陽極における充電時の酸素発生に対しても高性能であるといった両機能を備えたガス拡散電極の開発が必要とされる。

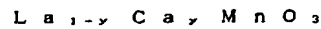
本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであり、高出力放電及び高速充電が可能な金属-空気2次電池を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明の金属-空気2次電池は、空気電極として、炭素及びポリテトラフルオロエチレンを含むガス拡散層と、炭素、ポリテトラフルオロエチレン及び酸化物触媒を含む反応層とを備えるガス拡散電極であって、酸化物触媒として下記組成を有するペロブスカイト型酸化物触媒を用いたガス拡散電極を備えてなることを特徴とする。



(ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.9$)



(ただし、 $0.05 \leq y \leq 0.9$)

上記先願によれば、金属-空気1次電池の酸素還元極(陰極)として極めて優れた性能を有するガス拡散型酸素電極が提供される。

[発明が解決しようとする課題]

ところで、金属-空気1次電池に対して、金属-空気2次電池は、安価でエネルギー密度の高ことから、工業的に極めて有用である。

金属-空気電池を2次電池に応用する場合に、空気極をそのまま充電用対極として共用する方法と空気極とは別に、充電用対極として第3の電極を設ける方法がある。充電時には、電極上で酸素が発生し、電極が陽極酸化を受け易いために、従来において、多くは後者の方法が取り入れられていた。しかし、この方法は、電池構造の複雑化に伴う、エネルギー密度の減少、操作の複雑化等の問題がある。

このため、充電用対極として第3の電極を設けることなく、空気極を充電用電極(酸素発生電

即ち、本発明者らは、前記先願により提案されたガス拡散型酸素電極のうち、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.9$) を酸化物触媒として用いたガス拡散電極は、酸素還元特性に優れ、従来の電極に比べて高電流密度が得られる上に、酸素発生電極としても著しく優れた特性を備え、高速充電が可能であることを見出し、本発明を完成させた。

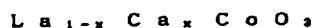
以下に本発明を図面を参照して詳細に説明する。

第1図は本発明の金属-空気2次電池の一実施例に係る亜鉛-空気2次電池1の一部切欠き斜視図である。

第1図において、2はセルケース、3は金属極(例えば、亜鉛板)、4はセパレーター、5は電解液(例えば、30重量% KOH)、6はリード線、7は集電体(例えば、Niメッシュ)、10はガス拡散電極である。

本発明の金属-空気2次電池は、空気電極として、第2図に示すような反応層の酸化物触媒とし

て、



(ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.9$)

で示されるペロブスカイト型酸化物触媒を用いたガス拡散電極10を用いること以外は、従来の金属-空気2次電池と同様の構成を有する。

以下に、本発明で空気電極として採用されるガス拡散電極10について説明する。

本発明に係るガス拡散電極10に用いられる上記酸化物触媒のCa置換率は、得られる電池性能に影響を及ぼし、

$$0.3 \leq x \leq 0.5$$

であることが好ましい。

ガス拡散電極10の反応層13中の上記酸化物触媒の含有量は、少な過ぎると十分な触媒効果が得られず、また所定量を超えて用いてもそれに見合う電極抵抗の改善効果が得られない上に、過度に多量の酸化物触媒を用いた場合には電極内部の微細構造に変化が生じ、電極抵抗が悪化する場合がある。このようなことから、酸化物触媒の含有

して混合する。これにPTFEを分散させた後、濾過、乾燥して微粉化する(ブタノール分散)。あるいは、混合系としてトライトン水溶液を用いて行なうこともできる。この場合には、微粉化後、熱処理を施してトライトンを十分に飛ばすことが必要である。

② 反応層用原料粉末

カーボンと酸化物触媒をメノウ乳鉢で十分混合したものに、①の方法で得られたカーボンブラック-PTFE混合粉末を加え、ブタノールを分散剤として液相混合、濾過、乾燥した後、微粉化する。

本発明に係るガス拡散電極10の厚さについては特に制限はないが、その厚さは薄いほど電極抵抗が低くなるため性能が良くなる傾向にある。厚さがあまり薄くなり過ぎるとガス漏れ、液漏れが発生するため性能が低下することとなる。従って、電極の反応層13、ガス拡散層12のそれぞれにおいて、ホットプレスに用いた原料粉末の量が単位面積当り5～15mg/cm²程度、特に反

量は10～60重量%、特に20～30重量%の範囲とするのが好ましい。

反応層13及びガス拡散層12中のポリテトラフルオロエチレン(以下「PTFE」と略記する。)の含有量は、少な過ぎると電極の結着性が悪くなり、反対に多くなると電極の抵抗が高くなったり、ガス拡散性が悪くなる。従って、PTFE含有量は10～40重量%、特に反応層13では20～30重量%、ガス拡散層12では18～28重量%の範囲とするのが好ましい。

本発明に係るガス拡散電極10は、ガス拡散層12として炭素及びPTFE、反応層13として炭素、PTFE及び酸化物触媒を混合した原料粉末を用い、これら2層を例えばNiメッシュと共にホットプレスするなどの方法により容易に作製することができる。

なお、各層の原料粉末は、例えば次のようにして調製することができる。

① ガス拡散層用原料粉末

ブタノール水溶液にカーボンブラックを添加

反応層13においては約10～12mg/cm²、ガス拡散層12では約9～11mg/cm²とするのが好ましい。

このようなガス拡散電極10に用いられる酸化物触媒の製造方法としては、特に制限はないが、後述の【実施例】の項における製造例1で挙げる酢酸塩分解法(AD法)又はアモルフ・アスクエン酸前駆体法(ACP法)により製造することができる。

特に、本発明においては、ACP法により調製したペロブスカイト型酸化物触媒を用いることにより、著しく優れた電流密度の向上効果が得られる。これは、ACP法で調製した触媒はその焼成温度がAD法よりも約200℃低いため、表面積が大きくなっていることから、触媒活性が高いためと考えられる。

なお、本発明において、金属-空気2次電池の金属極3としては、亜鉛、鉄等の金属板又は金属粉末を用いることができる。これらのうち、特に、亜鉛板又は亜鉛粉末が一般的である。特に、

亜鉛粉末を用いた場合には、より高い電流を流せるという効果が奏され、極めて有利である。

リード線6としては、Au線、Cu線、Al線等を用いることができるが、Au線を用いることにより、副反応が起こり難くなり、高い放電容量を得ることができるという効果が奏され、極めて有利である。

集電体7としては、Niメッシュ、カーボン紙、Auメッシュ等を用いることができるが、特に、安価で高電流密度が得られることからNiメッシュが好適である。

電解液5としては、通常、30重量%のKOH水溶液が用いられるが、その他NaOH水溶液、ZnCl₂水溶液等を用いることもできる。

セパレーター4としては、ジュラガート(ポリプロピレンフィルム)、シリコンファイバー濾紙等を用いることができる。

[作用]



(ただし、 $0.05 \leq x \leq 0.9$)

そのまま用いた。)、蒸留水を加えてホットプレート上で加熱(約80℃)し、完全に溶解させた後、混合水溶液とした。これを攪拌しながら、濃縮、蒸発乾固させ、更に約350℃で加熱して、酢酸塩を完全に分解させた。分解物は、メノウ乳鉢で粉碎した後に、850℃で10時間焼成してペロブスカイト型酸化物を得た。

② アモルファスクエン酸前駆体(ACP)法

所定モル組成の金属硝酸塩とクエン酸を極く少量の蒸留水にそれぞれ別々に完全に溶解させ、これらの溶液を混合した後、ロータリーエバポレーターに移し70℃で脱水した。大部分が脱水したら、真空乾燥器に移し80℃で、5時間乾燥した。この乾燥した前駆体を少量ルツボに採取し、約200℃で仮焼した。この後、メノウ乳鉢で粉碎した後、650℃で2時間焼成しペロブスカイト型酸化物を得た。

製造例2: ガス拡散層用原料粉末の製造

界面活性剤(トライトン)分散法及びブタノー

なる組成を有するペロブスカイト型酸化物触媒は、酸素の電気化学的還元用電極触媒として非常に有効である上に、酸素発生に対しても極めて高活性である。このため、このペロブスカイト型酸化物触媒を用いたガス拡散電極は、耐酸化性に優れ、酸素還元のみならず、酸素発生用電極としても高い電流密度を得ることができる。

従って、このようなガス拡散電極を用いることにより、高出力放電及び高速充電が可能な金属-空気2次電池が提供される。

[実施例]

以下に製造例及び実験例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

製造例1: 触媒の調製

酢酸塩分解(AD)法及びアモルファスクエン酸前駆体(ACP)法により、ペロブスカイト型酸化物触媒 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CO}_3$ を調製した。

① 酢酸塩分解(AD)法

所定のモル組成の金属酢酸塩を秤量し(調製した酸化物の金属組成としては、仕込の組成を

ル分散法により、PTFE含有率18重量%のガス拡散層用粉末を作製した。

⑤ 界面活性剤(トライトン)分散法

カーボンブラック、界面活性剤(トライトン)及び水を1:1:30(重量比)の割合で混合し、これにPTFEディスパージョンを添加し、ミキサーで5分間攪拌した。この溶液を凍結、解凍した後に吸引濾過させ、100℃で12時間乾燥させた。これをミキサーで攪拌することにより微粉化し、280℃で3時間空气中で熱処理を行った(これは、トライトンを十分に飛ばすためである。)。得られた粉末をミキサー又はミルによりもう一度微粉化して、ガス拡散層用粉末を得た。

⑥ ブタノール分散法

カーボンブラック、ブタノール及び水を1:1:30(重量比)の割合で混合し、これに、PTFEディスパージョンを添加し、スターラで60分間攪拌した。この溶液を吸引濾過させ、120℃で12時間乾燥させた。これをミ

ルで微粉化し、ガス拡散層用粉末を得た。

製造例3：反応層用粉末の製造

カーボンと製造例1の②ACP法で得られた酸化物触媒をメノウ乳鉢にて十分に混合粉碎し、これに上記製造例2の⑥の方法により調製したガス拡散層用粉末(PTFE処理カーボン)を混合し、分散媒としてブタノールを加えて十分攪拌したのち、濾過、乾燥(120℃、12時間)した後、ミルで微粉化して、PTFE含有率15重量%、酸化物触媒含有率25重量%の反応層用粉末を得た。

製造例4：ホットプレス法によるガス拡散電極の作製

第4図に示すホットプレス用金型30(第4図中の数値の単位はmm)にアルミホイル(アセトンで脱脂)をのせ、その上にNiメッシュを挟み込み、製造例2で得られたガス拡散層粉末を30mg充填し、金型Bにより冷間プレス(16MPa)する。次に、その上に金型Cを入れ、製造例3で得られた反応層粉末を25mg充填し、

製造例4で得られたガス拡散電極を陽極として用いて、第1図に示す亜鉛-空気電池(電池D)を作製した。陰極活物質である金属極3には亜鉛板、電解液5には30重量%KOH、集電体7にはNiメッシュ、リード線6としてはCu線、セパレーター4としてはシリコンファイバー濾紙を用いた。

また、陰極活物質、集電体、リード線として、後掲の第1表に示すものを用いて、同様に電池A~Cを作製した。

製造例6：ガス拡散電極ユニットの作製

製造例4で得られた電極を、第3図に示すようにセットして、ガス拡散電極ユニットを作製した。第3図中、20はガス拡散電極、21、22はテフロン製のホルダ、23、24はOリング、25は銅線である。

実験例1：亜鉛-空気2次電池の放電特性

製造例5で得られた電池Dについて、放電特性とその時の電力を調べ、結果を第5図に示した。

金型Aを用いて、反応層粉末を指圧程度の圧力で押え、金型A、Cを取り除き、さらに金型Bを使用して冷間プレス(16MPa)した。その後、電極表面にアルミホイルをのせたのち、約600℃に保った電気炉の中に投入し、370℃まで昇温し、ホットプレス(64MPa:1~60秒)した。このあと、金型ごと水冷し、第2図に示すようなガス拡散電極を得た。

なお、用いた金型A~Cの寸法は次の通りである。

金型A:15mmφ×10mm t

金型B:20mmφ×7mm t

金型C:20mmφ(15mmφ)×7mm t

得られたガス拡散電極10は、第2図に示す如く、Niメッシュ14を備えるガス拡散層12及び反応層13の2層構造を有し、ガス拡散層12の厚さは0.2mm、反応層13の厚さは0.2mm、全厚さtは0.4mm、長さLは15mmである。

製造例5：金属-空気2次電池の作製

なお、以下の実験例において、ガス拡散電極の酸素還元及び酸素発生試験は、25℃、30重量%KOH溶液中で、裏面から酸素、空気又はヘリウムガスを流しながら、ポテンショスタットにより行ない、亜鉛-空気電池の充放電試験は、大気中、室温(15~25℃)において測定した。

第5図より、この亜鉛-空気電池Dによれば、電池起電力1.0V時に約200mA/cm²もの高電流密度が得られることが明らかである。この時の電池出力は、約260mW/cm²であり、従来の電池に比べ、約5~15倍の非常に高性能なものである。

実験例2：各種電池の放電特性

実験例1の結果からも明らかなように、亜鉛板を用いて高性能電池が得られたが、陽極活物質には亜鉛板よりも亜鉛粉末を用いる方が高電流を流せるという利点がある。そこで、製造例5において、亜鉛粉末を用いて作製した3つのタイプの電池A、B、Cについて、電池性能を調べ、亜鉛板

を用いた電池Dのものと共に第1表に示した。

第1表より、いずれの場合も、亜鉛粉末を用いると亜鉛板よりも電流密度が小さくなることがわかる。これは、粉末系の方は、亜鉛板に比べ集電効果が劣っているためと思われる。しかし、亜鉛粉末を用いた電池は高電流（約800 mA/cm²）が流せるが、亜鉛板では300 mA/cm²で頭打ちになる。また、リード線としてAuを用いると放電容量が大きくなることがわかった。これは、副反応が起こりにくくなるためと思われる。また、集電体としてはNiメッシュを用いる方が、カーボンペーパーよりも電流密度がよく、集電体として適していることがわかる。亜鉛粉末系では、亜鉛板に比べて端子電圧はやや低くなるが、Niメッシュ集電体とAuリード線を用いることにより、放電容量699 mW・A/g（亜鉛利用率83.3%：放電電流密度12 mA/cm²）ものロングライフ電池が得られることがわかった。

第6図より、通常、分極が小さいと言われている亜鉛極に対しても本発明に係る空気極の特性は過色がなく、亜鉛-空気電池として、十分な性能を持つことが明らかである。

実験例4：ガス拡散電極の酸素発生特性

製造例6で得られた、ACP法で作製したLa_{0.8}Ca_{0.2}CoO₃を用いたガス拡散電極ユニットを用いて、その酸素発生特性を調べ、結果を第7図に示した。

第7図より、0.70 V（対極Hg/HgO）の時に約1000 mA/cm²もの高電流密度が得られており、このガス拡散電極は、従来のものに比較して非常に高性能であることが明らかである。しかも、高電流下においても使用できるため、高速充電が可能であることが推測される。

実験例5：ガス拡散電極の酸素還元酸素発生のサイクル試験

従来の酸素還元、酸素発生のいわゆる「2元機能」を持った電極は、比較的電流密度が低いところで用いられていた。しかし、実験例4に示す如

第 1 表

タイプ	A	B	C	D
陰極活物質	亜鉛粉末	亜鉛粉末	亜鉛粉末	亜鉛板
集電体	Niメッシュ	カーボン紙	Niメッシュ	Niメッシュ
リード線	Cu線	Au線	Au線	Cu線
放電容量 (mA・h/g)	522	680	699	—
亜鉛の利用率 (%)	62.1	78.6	83.3	—
※電流密度 (mA/cm ²)	156	61.4	127	215

※ セル電圧 1.0 V

実験例3：ガス拡散電極のカソード特性

製造例6で得られた、電極触媒としてLa_{0.8}Ca_{0.2}CoO₃を用い、空気流通下における最適条件下で作製したガス拡散電極ユニット（反応層：テフロン15重量%、ガス拡散層：テフロン18重量%）を用いて、そのカソード特性を調べ、結果を亜鉛のアノード特性と共に第6図に示した。

く、本発明に係るガス拡散電極は、酸素還元においても高電流密度が得られるだけでなく、酸素発生用電極として用いても比較的高電流が得られた。そこで、一定電流（200 mA/cm²）のもとで1時間ごとに、酸素還元及び酸素発生を繰り返すサイクル試験を行った。電解液としては30重量% KOH、参照極（対極）としてはHg/HgOを用い、25℃において測定した。60サイクルまでの結果を第8図に示す。

第8図より明らかなように、1サイクル目の酸素還元において、時間の経過と共に酸素還元電位が貴になっており、電極性能が向上している。また、1サイクル目の酸素発生においても時間の経過と共に酸素発生電位が卑になっており、酸素発生においても電極性能が向上した。1回目の酸素還元反応後の酸素発生時の電極電位は、第7図における電位よりも約0.35 Vも卑になっており電極性能がかなり良くなる。また、この傾向はいずれのサイクル反応後においても見られた。約15サイクルまでは酸素還元及び酸素発生の両反

応に対する電極性能はやや低下したが、その後は試験を行なった60サイクル目までは安定に作動した。

従って、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ を用いることにより、高い酸素還元活性及び酸素発生活性、耐酸化性に優れたガス拡散電極を作製でき、高出力放電及び高速充電ができる金属-空気2次電池を得ることができることが明らかである。

実験例6：亜鉛-空気2次電池の充放電特性

製造例5で作製した電池Cの金属-空気2次電池（亜鉛粉末使用、集電体：Niメッシュ、リード線：Au線）を用いて、その放電特性を調べ、結果を第9図に示した。第9図より明らかなように、電流密度 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ においても約 1.0V の電圧が得られ、 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ における電力は $200\text{mW}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ に達した。

また、この電池を用い、まず 30Ω の抵抗を用いて5時間定負荷放電（ $35\sim 40\text{mA}$ ）を全電池容量の約60%までとさせた時の電圧の経時変化を第10図に示す。第10図より明らかなよう

に、約 1.2V の電圧が安定に得られた。その後、 40mA で5時間定電流充電するという充放電サイクル試験を行ない、結果を第11図(a)～(d)に示した。第11図より明らかなように、可逆的に放電、充電を繰り返すことが可能であり、2次電池として作動していることがわかる。

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の金属-空気2次電池によれば、充電用電極（酸素発生電極）として第3の電極を設ける必要のない、金属-空気2次電池であって、高出力放電及び高速充電が可能な高特性金属-空気2次電池が提供される。

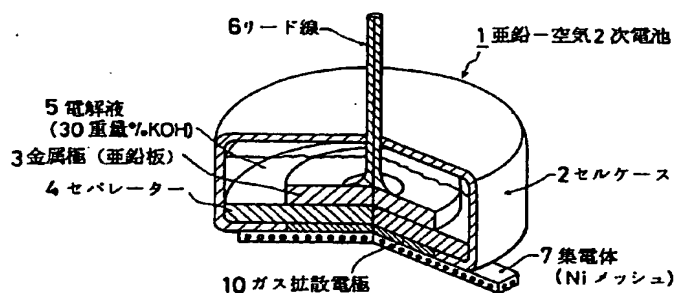
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の金属-空気2次電池の一実施例に係る亜鉛-空気2次電池を示す一部切欠き斜視図、第2図はガス拡散電極の断面図、第3図は製造例6で作製したガス拡散電極ユニットの断面図、第4図は製造例4で用いた金型を示す正面図、第5図は実験例1の結果を示すグラフ、第6

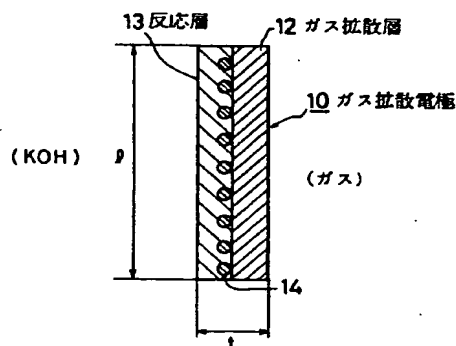
図は実験例3の結果を示すグラフ、第7図は実験例4の結果を示すグラフ、第8図は実験例5の結果を示すグラフ、第9図、第10図は実験例6で得られた放電特性試験の結果を示すグラフ、第11図は実験例6で得られた充放電特性試験の結果を示すグラフである。

- 1…亜鉛-空気2次電池、2…セルケース、
3…金属極（亜鉛板）、4…セパレーター、
5…電解液、6…リード線、
10…ガス拡散電極、12…ガス拡散層、
13…反応層。

第1図

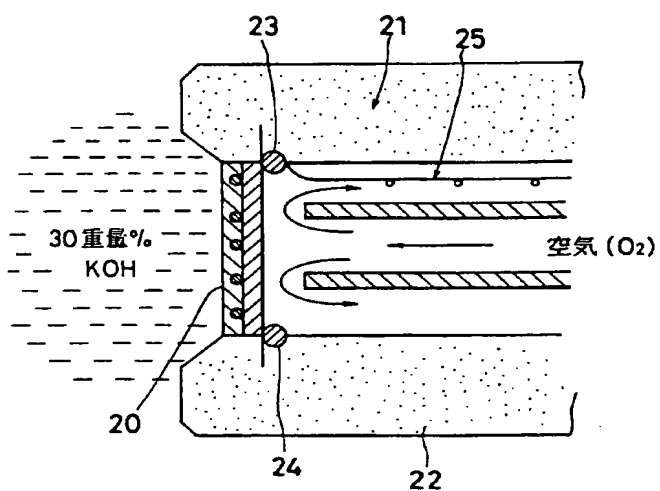


第2図

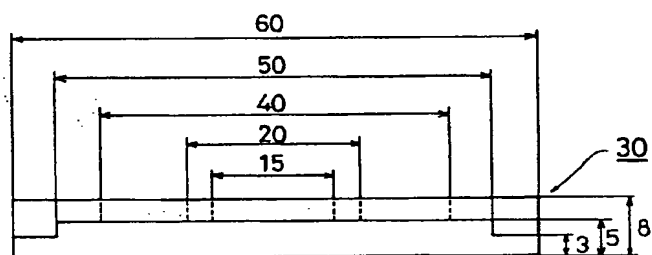


代理人 弁理士 重野 剛

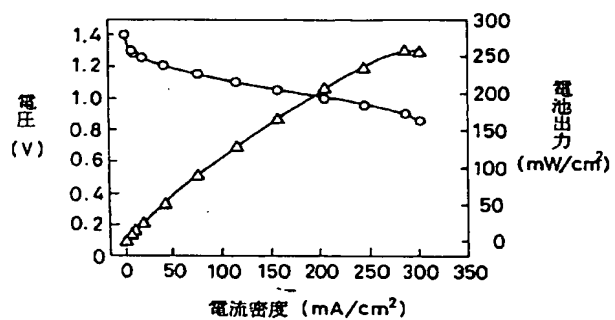
第3図



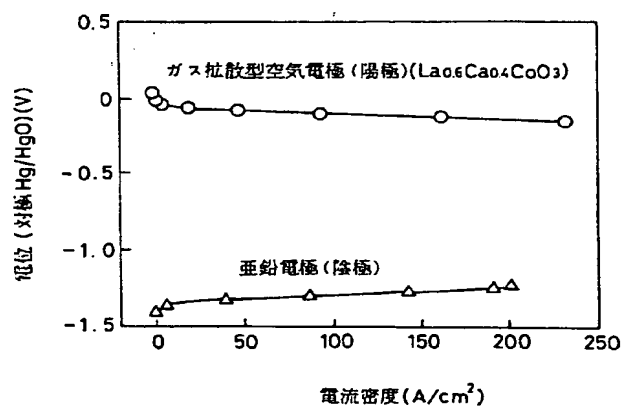
第4図



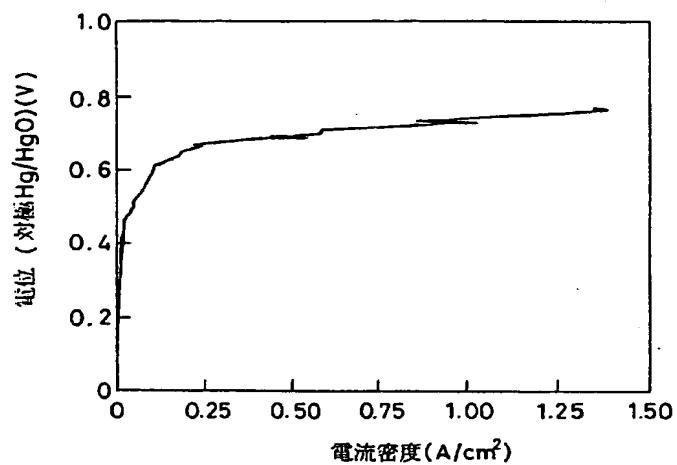
第5図



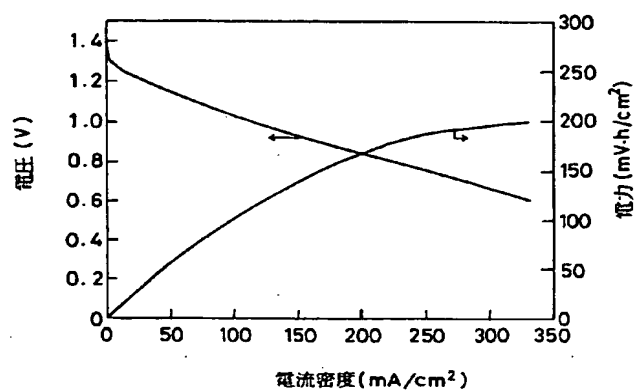
第6図



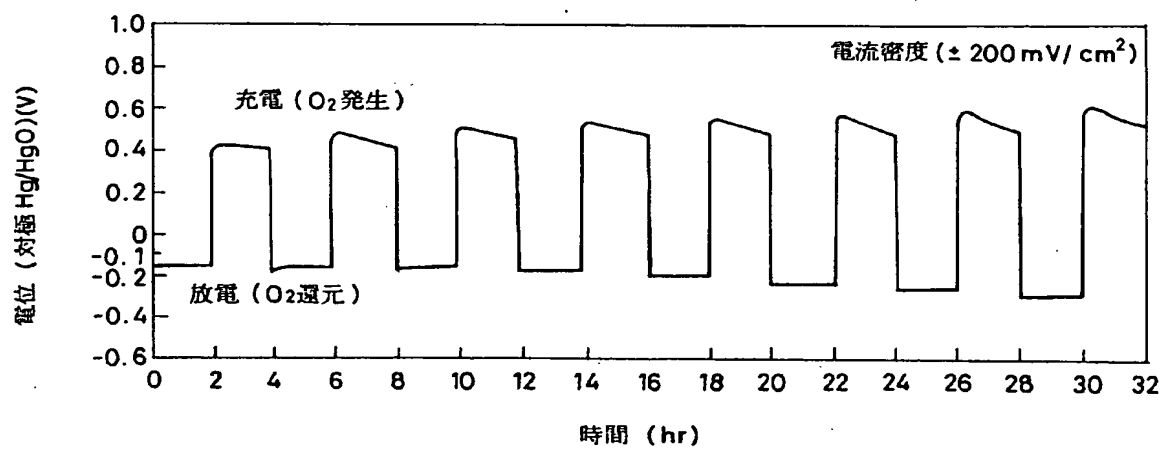
第 7 図



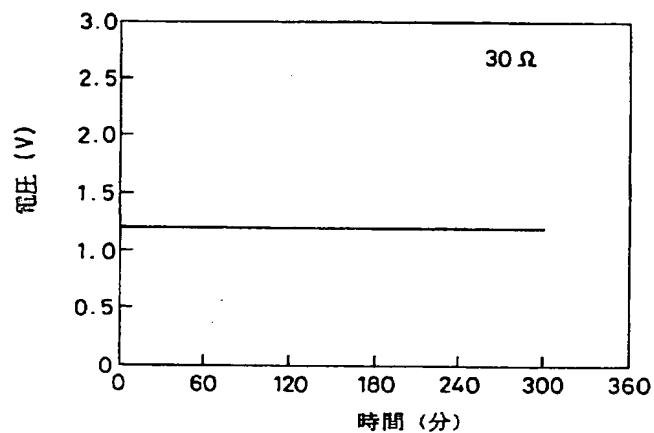
第 9 図



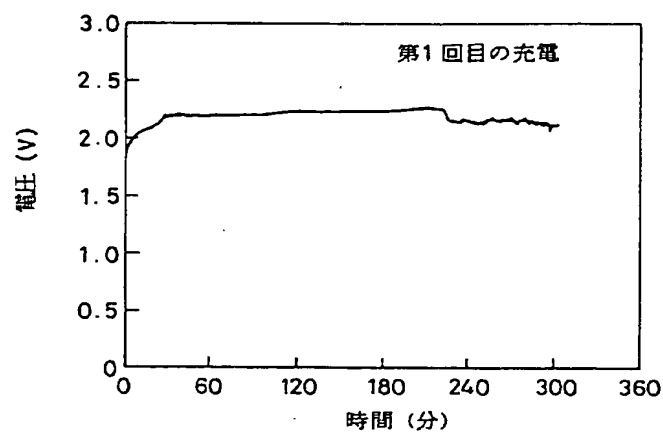
第 8 図



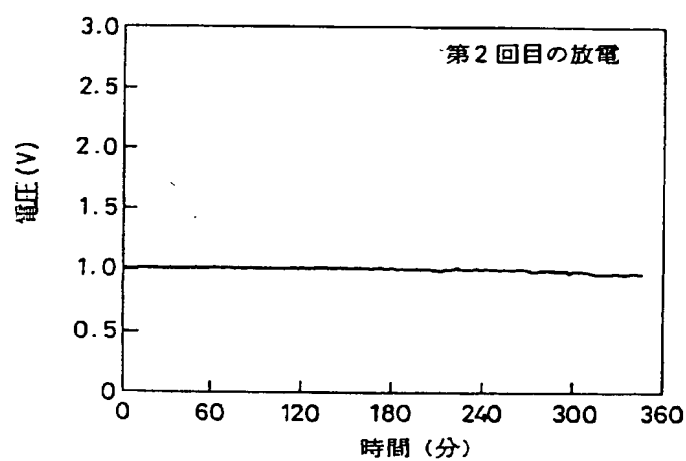
第10図



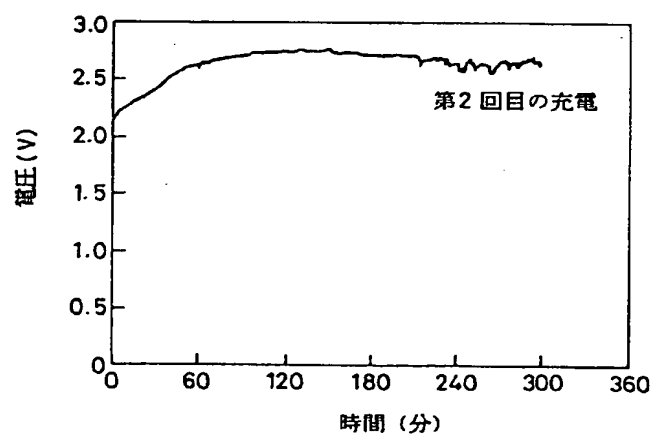
第11図(a)



第11図(b)



第11図(c)



手 続 補 正 書

平成1年5月15日

特許庁長官殿

1 事件の表示

平成1年特許願第79846号

2 発明の名称

金属-空気2次電池

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (590)三井造船株式会社

4 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門1丁目15番7号

〒105 TGI15ビル 8階

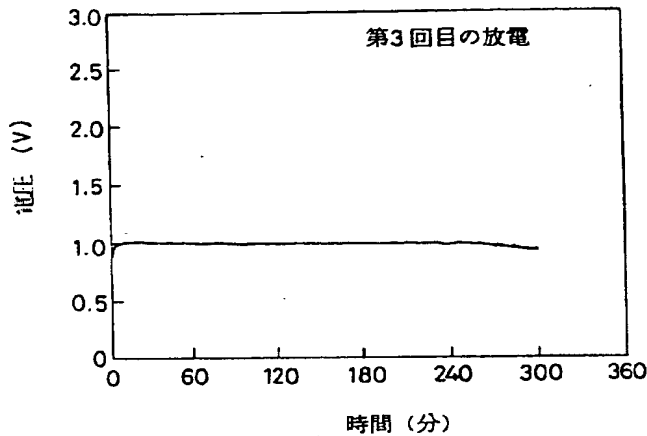
☎(03)503-0091(代表)

氏 名 弁理士(8691)重野 剛

5 補正命令の日付 自 発

6 補正の対象 明細書及び図面

第11図(d)



7 補正の内容

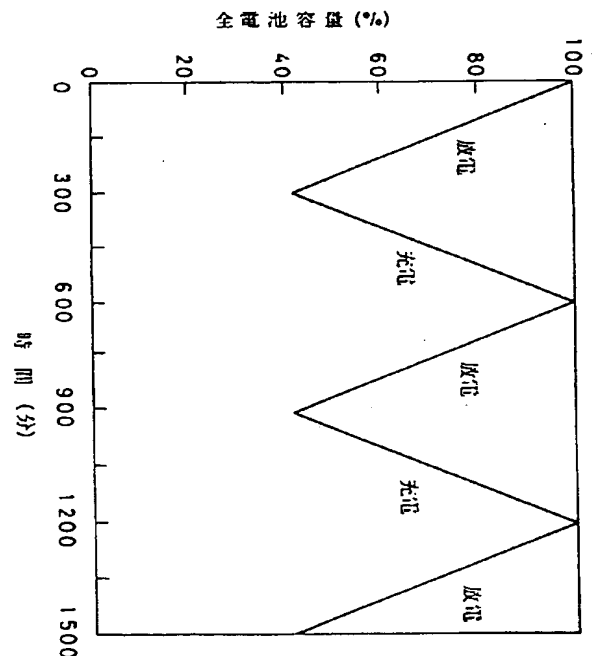
(1) 明細書第24頁第3行～第4行に「第11図(a)～(d)」とあるのを「第11図」と訂正する。

(2) 図面の第8図を別紙のものに改める。

(3) 図面の第11図を別紙のものに改める。

以 上

方 式 審 査



第11図

第 8 図

